

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003217

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-058739
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 9
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

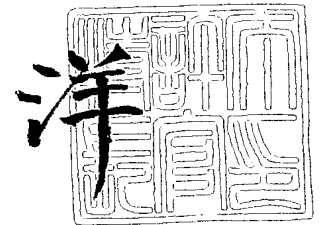
J P 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 9

出 願 人 日 本 板 硝 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 5 3 6 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 02P517
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 岸本 正一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 中垣 茂樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000004008
 【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100128152
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 俊哉
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012298
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0314277

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ビスマスの酸化物、二酸化ゲルマニウム (GeO_2) および酸化アルミニウム (Al_2O_3) を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスにおいて、前記ガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が GeO_2 であり、かつ前記蛍光の起源がビスマスイオンであることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 2】

前記必須成分に加えて少なくとも 1 種類の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 3】

前記金属酸化物が 2 価または 1 価金属の酸化物であることを特徴とする請求項 2 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 4】

前記 2 価金属酸化物が、少なくとも MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 5】

前記 1 価金属酸化物が、少なくとも Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 6】

前記励起光の波長が、400 nm から 1100 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 7】

前記蛍光の強度が最大になる波長が 900 nm から 1600 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 8】

前記蛍光の強度の波長に対する半値全幅が 150 nm 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 9】

前記蛍光の強度の波長に対する半値全幅が 320 nm 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 10】

波長範囲 900 ～ 1600 nm の少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の光増幅ガラス。

【請求項 11】

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

GeO_2	40 ～ 85
Al_2O_3	0.5 ～ 33
Li_2O	0 ～ 30
Na_2O	0 ～ 30
K_2O	0 ～ 30
MgO	0 ～ 40
CaO	0 ～ 30
SrO	0 ～ 30
BaO	0 ～ 30
ZnO	0 ～ 25
TiO_2	0 ～ 10
ZrO_2	0 ～ 5

SiO_2 0 ~ 20

かつ、2価金属酸化物 RO および 1価金属酸化物 M_2O の含有率の総和、
 $\text{RO} + \text{M}_2\text{O}$
 $= \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
が、3 ~ 40 モル% の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物の Bi_2O_3 に換算した含有率
が、0.01 ~ 5 モル% の範囲にあることを特徴とする請求項 10 に記載の赤外発光ガラ
スまたは光増幅ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】赤外発光ガラスおよび光増幅ガラス

【技術分野】

【0001】

この発明は、光通信分野で利用される赤外波長域での発光体および光増幅媒体に関し、とくにガラス材料を用いた赤外発光体および光増幅媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、赤外域で蛍光を呈するガラス材料として、希土類、例えばNd（ネオジム）、Er（エルビウム）、Pr（プラセオジム）やYb（イッテルビウム）などのイオンを添加したガラスや結晶化ガラスがよく知られている。これらのガラスを用いたレーザ発光や光増幅については、1990年代頃を中心に精力的に研究開発が行なわれた。その結果、ガラスレーザやエルビウムドープ光ファイバ増幅器に代表されるように、実際に大出力レーザ応用や光通信など種々の分野で利用されている。

【0003】

希土類のイオンを添加したガラス材料の発光は、希土類イオンの4f電子の輻射遷移によって生じる。4f電子は外殻電子によって効果的に遮蔽されているため、発光が得られる波長域が狭い傾向を有する。この傾向は、光増幅に应用する場合に、増幅ができる波長範囲が狭くなり、レーザとして用いた場合にはレーザ発振が可能な波長範囲が狭くなる。この特性は、利用できる波長範囲が限定されるという重大な欠点となる。

【0004】

この波長範囲を拡げるため、例えば特許文献1あるいは特許文献2などに開示されているガラス組成物が提案されている。これらの組成物は、Bi₂O₃を多量（たとえば20モル%以上）に含み、さらにErを発光元素として含み、利用できる波長範囲が80nm以上と広いことが特徴である。

【0005】

また、例えば、特許文献3、特許文献4および特許文献5にそれぞれ開示されているガラス組成物が提案されている。これらの組成物は、希土類を用いないことを特徴とし、CrまたはNiを発光元素として含有している。発光の波長幅が広いことが特徴である。

【0006】

さらに特許文献6で開示されているBiドープ石英ガラスが提案されている。この組成物は、Biがゼオライト中にクラスタ化されていることを特徴とし、発光の波長幅が広いことを特徴としている。

【0007】

また、特許文献7にはBi₂O₃-Al₂O₃-SiO₂からなる石英ガラスを用いた光ファイバ増幅器が開示されている。この光ファイバ増幅器は、0.8μm帯の半導体レーザを励起光源として1.3μm帯の光増幅を行なうことができる。

【特許文献1】特開平11-317561号公報

【特許文献2】特開2001-213636号公報

【特許文献3】特開平6-296058号公報

【特許文献4】特開2000-053442号公報

【特許文献5】特開2000-302477号公報

【特許文献6】特開平11-029334号公報

【特許文献7】特開2002-252397号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記Biを多量に含むガラス組成物は、発光の起源がErであるため、発光波長範囲を拡げることができるといえどもせいぜい100nmが限度であり、それ以上に広い波長範囲で発光させることは困難である。さらに、それらの組成物は屈折率が約2と非

常に高く、通常光通信で用いられている石英ガラス製光ファイバとの接続時に界面での反射などの問題が生じやすい、という欠点がある。

【0009】

また、上記Crを含むガラス組成物は、 Al_2O_3 を主成分とし、その組成にガラス形成能力のある成分がまったく含まれていないか、あるいは少量（20モル%以下）しか含まれていない。したがって、このガラス組成物はガラス形成能力が低く、ガラスの融解時または成型時に極めて失透しやすいという大きな欠点がある。

【0010】

上記Niを含むガラス組成物は、該ガラス組成物中に、 Ni^{+} イオン、 Ni^{2+} イオンを含む微細結晶、あるいは6配位構造を取るNiイオン、の何れか一つまたはそれ以上を含有させることが必要で、同時に金属Niの微粒子が析出する。したがって、このガラス組成物は金属Niの析出による失透、あるいは透明性の喪失が起りやすいという欠点がある。

【0011】

さらに、Biがクラスタ化されている石英ガラスは、Biがクラスタ化、つまり互いに極めて近接しているため、近接Bi間でのエネルギーの失活が起りやすく、光増幅の効率が悪い。また、この石英ガラスはゾルゲル法を用いゲルを乾燥・焼結してガラス化するため、乾燥時の収縮・焼結時のクラックなどの発生が甚だしく、大型のガラス、あるいは光ファイバを安定的に製造することが困難という大きな欠点がある。

【0012】

また、 $Bi_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系の石英ガラスを用いる光ファイバ増幅器は通常の石英系光ファイバと整合性がよい利点があるが、この石英ガラスを製造するために1750℃で溶融する必要がある。このようにして製造された光ファイバは光透過率が低いため、光増幅器として応用するためには改善の余地を残している。

【0013】

以上のように光通信分野で使用される波長のうち、現状ではNd、Er、Prといった希土類元素でカバーできる波長範囲しか実用的に光増幅を行うことができない。これ以外の広い波長域では伝送損失を光増幅によって補償できないため、光通信用の波長として利用しにくいという問題があった。

【0014】

本発明は、このような従来技術における問題点に着目してなされたものであり、その目的とするところは、赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示す安定なガラス材料を容易に提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の発光ガラス体または光増幅媒体は、ビスマスの酸化物、二酸化ゲルマニウム（ GeO_2 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。このガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が GeO_2 であり、かつ蛍光の起源がビスマスイオンである。

【0016】

このようなガラス組成物を使用することにより、従来、光通信で利用することのできなかった1100～1300nmの範囲の波長で動作する安定な赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスを提供することができる。

【0017】

このガラス組成物は、上記の必須成分に加えて少なくとも1種類の金属酸化物を含有することが望ましく、この金属酸化物は2価または1価金属の酸化物であることが望ましい。このうち、2価金属の酸化物は、少なくともMgO、CaO、SrO、BaO、ZnOのいずれか1つまたは2つ以上、1価金属の酸化物は、少なくとも Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のいずれか1つまたは2つ以上であることが望ましい。

【0018】

このような組成をとることにより、失透などが発生しにくいより安定な赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスを提供することができる。

【0019】

励起光の波長は、400 nmから1100 nmの範囲が好ましい。このとき蛍光の強度が最大になる波長は900 nmから1600 nmの範囲にある。また、蛍光の強度の波長に対する半値幅は150 nm以上、より好ましくは320 nm以上である。これによって極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

光増幅媒体としては、波長範囲900～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。これは光増幅機能やレーザ機能の発現に好ましい。

【0020】

上記のガラス組成物は、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記に示される範囲にあることが望ましい。

GeO ₂	40～85
Al ₂ O ₃	0.5～33、より好ましくは、5～30
Li ₂ O	0～30
Na ₂ O	0～30
K ₂ O	0～30
MgO	0～40
CaO	0～30
SrO	0～30
BaO	0～30
ZnO	0～25
TiO ₂	0～10
ZrO ₂	0～5
SiO ₂	0～20

【0021】

これに加えて、2価金属酸化物ROおよび1価金属酸化物M₂Oの含有率の総和

$$RO + M_2O = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$$

O

が、0～40モル%の範囲、より好ましくは3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物をBi₂O₃に換算した含有率が、0.01～15モル%、より好ましくは0.01～5モル%の範囲にあることが望ましい。

【発明の効果】

【0022】

本発明の発光体または光増幅媒体は、安定なガラス材料によって構成されるため、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310 nm帯で有効に利用できる。これに加え、蛍光スペクトルの広がりから、さらに極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

赤外域の広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を有する本発明のガラス材料は、Biを含有し、GeO₂、Al₂O₃を必須成分とするガラス組成物からなる。

【0024】

さらに、より安定なガラス組成物を得、また容易に赤外発光を生じさせ、光増幅機能を起こさせるためには、1価あるいは2価の金属酸化物が含有されることが好ましく、とくに酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、酸化亜鉛(ZnO)から選ばれる1種類または2種類以上の2価金属酸化物が含まれることが好ましく、さらに酸化リチウム(Li₂O)、酸化ナトリウム(Na₂O)または酸化カリウム(K₂O)から選ばれる1種類または2種類以

上の1価金属酸化物が含まれることがより好ましい。

【0025】

本発明のガラス組成物は、赤外域における発光が、波長900nmから1600nmにわたる極めて広い範囲に及び、しかも強い発光強度と長い蛍光寿命を示す。これは光増幅機能やレーザ機能の発現に好ましい。

【0026】

特に赤外発光は、波長400nmから850nmの範囲の任意の波長の励起光を照射することによって、発光の強度の波長に対する半値全幅が150nm以上の非常に広い範囲の発光を得ることができ、広い波長帯域を増幅することのできる光増幅器を実現することができる。

【0027】

励起光の波長は、400nmから1100nmの範囲であるが、400nmから600nm、650nmから750nm、および750nmから850nmの3つの範囲がとくに好ましい。このとき蛍光の強度が最大になる波長は900nmから1600nmの範囲にある。また、蛍光の強度の波長に対する半値幅は150nm以上である。

【0028】

本発明のガラス組成物については、透過スペクトルのほか、光増幅特性の基礎となる蛍光スペクトル、蛍光寿命を評価し、さらに光増幅特性および発光特性を評価した。そのほか、基本的な特性として、屈折率、熱膨張係数、ガラス転移点および屈伏点を測定した。主な測定、評価方法を以下に説明する。

【0029】

(光透過・吸収スペクトル)

試料ガラスを切断し、20mm×30mm×厚さ3mmの平行平板になるように表面を鏡面研磨し板状サンプルを作製した。市販の分光光度計を用い、板状サンプルの光透過スペクトルを波長290～2500nmの範囲で測定した。同時に光透過スペクトルの波長400～550nm、650～750nmのそれぞれの範囲に光吸収ピークが現れているかどうかを観察した。

【0030】

(蛍光スペクトル)

蛍光スペクトルは上記と同じ板状試料を用い、市販の分光蛍光光度計により測定した。励起光の波長は、450nm、700nmおよび近赤外域の833nmの3種類とし、それぞれの励起波長の下で、蛍光の発光の波長は900nm～1600nmの範囲について測定した。なお、測定時の試料温度は室温である。測定された蛍光スペクトルに現れた発光ピーク波長、および発光強度がピーク値の半分以上になる波長幅（以下半値全幅と呼ぶ）、および発光ピーク波長における発光強度を求めた。発光強度は任意単位ではあるが、試料形状および測定時の試料設置位置を同一としているため、試料間での発光強度の比較が可能である。

【0031】

(蛍光寿命)

蛍光寿命も上記と同じ板状試料を用いて分光蛍光光度計により測定した。波長450nmのパルス光によって励起した場合の波長1140nmでの発光、波長700nmのパルス光によって励起した場合の波長1120nmでの発光、波長833nmのパルス光によって励起した場合の波長1250nmでの発光、の3種類の励起波長・蛍光波長の組合せでの蛍光強度の時間的減衰を測定した。その減衰曲線に対して指数関数をフィッティングすることにより蛍光寿命を算出した。

【0032】

(光増幅特性)

光増幅特性の測定装置を図1に示す。光増幅のエネルギー源となる励起光の波長は532nm、増幅すべき信号光の波長は1064nmおよび1314nmの2種類を用いた。基本的な構成は、励起光と信号光とを試料ガラス中で空間的に重ね、試料ガラスを透過し

てきた信号光の強度の変化を測定するものである。

【0033】

波長 532 nm の励起光 20 の光源 26 には半導体レーザ (LD) 励起 Nd-YAG 緑色レーザからの連続光を用いた。励起光は焦点距離 300 mm の凸レンズ 52 で集光し、試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置 62 がくるように調整した。

【0034】

一方信号光 30 は、波長が 1064 nm の場合には、励起光源 26 とは別の半導体レーザ励起 Nd-YAG レーザを光源 36 とし、パルス幅数 ns のパルス光を用いた。波長が 1314 nm の場合には、その波長の半導体レーザからの連続光を用いた。信号光 30 は、励起光 20 とは逆方向から試料ガラス 10 に入射するようにし、焦点距離 500 mm または 1000 mm の凸レンズ 54 で集光して試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置 62 がくるように調整した。両レンズ 52、54 の焦点距離の組合せは、信号光ビームが通過する空間が励起光ビームが通過する空間内に十分含まれるように選択した。

【0035】

また、信号光 30 と励起光 20 の合波・分波は、波長選択反射鏡 72、74 を利用して行った。基本的な光学系は、図 1 に示すように励起光 20 は反射鏡 74、72 を通過するように、信号光 30 は反射させるように構成した。

【0036】

試料ガラス 10 を透過した信号光は、波長選択反射鏡 72 で反射し、レンズ 56 で平行光 32 に変換したのち、分散プリズム 78 によって励起光成分を除去し光検出系 80 に入射する。光信号は光検出器 86 で電気信号 92 に変換し、オシロスコープ 90 で観測した。

以下、実施例および比較例により、この発明をさらに詳細に説明する。

【0037】

[実施例]

(ガラス試料の作製)

表 1 に示した各組成成分の含有率となるように、通常のガラスの原材料である二酸化ゲルマニウム、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、チタニア、ジルコニア、シリカ、および三酸化ビスマスなどを用いてバッチを調合した。ここで「バッチ」とは、各組成成分が所定の含有率になるようにガラス原料を調合した原材料混合物をいう。

【0038】

なお、三酸化ビスマスの不要な還元防止と、ガラスの清澄を目的として、MgO 成分の一部を試薬として市販されている硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) に振り替えた。

調合したバッチは、アルミナルツボ中で 1400℃、4 時間熔融した。その後鉄板上に流し出して冷却固化しガラスを得た。このガラスを電気炉中で 600℃、30 分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。

【0039】

(特性評価)

つぎに、上記試料ガラスを用いて透過スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命、屈折率、熱膨張係数、ガラス転移点および屈伏点等を以下のように測定し、結果を表 1 に示した。

【0040】

実施例 1～7 のガラスについて、同時に光透過スペクトルの波長 400～550 nm、650～750 nm のそれぞれの範囲に光吸収ピークが現れているかどうかを観察したところ、実施例 1～7 のすべてのガラスにおいて、それぞれの吸収ピークが観測された。実施例 1 および 2 について光透過スペクトルを図 2 に示す。

【0041】

また実施例 1～7 のすべてのガラスにおいて、表 1 に示すように赤外域での蛍光が観測された。図 3 には実施例 1 の蛍光スペクトルを示す。波長 500 nm、700 nm、83

3 nmの各波長の光照射による励起によって、波長900～1600 nmに及ぶ波長範囲の極めて広い発光が得られている。

【0042】

さらに、発光半値幅については、実施例1のガラスを833 nmの波長の光で励起した場合、本実施例中最大の波長幅439 nmが得られた。その他すべての実施例においても波長幅150 nm以上であり、本発明のガラスは広い波長範囲で強く発光していると言える。

【0043】

算出した蛍光寿命の値も表1に同時に示した。実施例1では蛍光寿命は励起光波長700 nmのときに417 μ sに達する長寿命を示し、波長500 nmのときも316 μ sの長い寿命を示している。その他の実施例1～7において、150 μ s以上の長い蛍光寿命が得られている。すなわち、本発明のガラスは効率よく赤外域で発光していることが分かる。

【0044】

さらに実施例1の試料ガラスを図1の試料ガラスの位置に設置し、波長1314 nmの信号光だけを照射したときと、信号光と励起光とを同時に照射したときの、透過してきた信号光の波長の光の強度を比較したところ、信号光と励起光とを同時に照射した場合の方が明らかに透過信号光の強度が増加していることが分かった。信号光の波長を1064 nmにして同じ測定を行なった場合も、信号光と励起光とを同時に照射した場合に透過信号光が明らかに強度が増加していることが分かり、実施例1のガラスによる光増幅を観測した。また、実施例2～7の試料ガラスにおいても、同様の光増幅を観測した。

【0045】

つまり、実施例1～7のガラスにおいて、波長1064 nmおよび1314 nmのいずれにおいても光増幅が可能であることが示された。さらに、このガラスの発光が最大になる発光波長は約1180 nmであり、1064 nmと1314 nmの間であるため、この間の波長領域全てで光増幅が可能であり、少なくとも1064 nmから1314 nmにわたる波長範囲のなかで、250 nm以上の波長範囲で光増幅を行なわせることが可能である。

【0046】

また、図1の励起光の波長を830 nmに変更し、同様の光増幅特性を測定することも可能である。この場合、図3の蛍光スペクトルから分かるように、発光強度が高くなる波長範囲が長波長側へシフトする。したがって、830 nmの励起光を用いた場合は、光増幅を行なわせることのできる波長帯域が長波長側へシフトし、少なくとも波長1150 nmから1500 μ mまでの範囲の波長範囲で光増幅を行わせることが可能となる。

【0047】

さらに、532 nmと830 nmの2種類など、複数の波長の励起光を同時に採用すれば、光増幅を行なわせることのできる波長帯域をさらに広げることができることを示唆している。

【0048】

[比較例]

表2に示した組成となるように、実施例と同様の方法で試料ガラスを作製した。ただし、比較例1では、調合したバッチをアルミナルツボを用いて1750℃で4時間保持し、また比較例4では、調合したバッチを白金ルツボを用いて1450℃で4時間保持し、その後鉄板上に流し出した。このガラスを電気炉中、600℃で30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して徐冷し試料ガラスとした。

これらのガラス試料を用いて、実施例と同様に色調、透過スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、表2にその結果を示した。

【0049】

比較例1はルツボからガラス融液を流し出すことができなかったため、ルツボのまま徐冷し、試料ガラスを切り出した。試料ガラスは赤色に着色していたが、泡や脈理が非常に

多く、波長 1 0 0 0 ~ 1 6 0 0 n m の範囲では光透過率が 3 0 % 程度しか得られなかった。

【0 0 5 0】

また比較例 2 のバッチは、白色不透明の固化物が得られごく一部しか融解しておらず、比較例 3 は、融液を流し出した後、冷却中に失透しいずれもガラスが得られなかった。比較例 4 は、一般的なソーダライムガラスであるが、得られた試料ガラスは無色透明で、その透過スペクトルにも光吸収ピークは観察されず、波長 4 0 0 n m から 8 5 0 n m の何れの波長の光を照射しても赤外域での発光は観察されなかった。

【0 0 5 1】

以下に実施例、比較例から得られる組成の限定理由を説明する。

まず、ビスマスの酸化物は本発明のガラス組成物が発光ないし光増幅を呈するための必須成分である。ビスマスの酸化物は、三酸化ビスマス (Bi_2O_3) あるいは五酸化ビスマス (Bi_2O_5) であることが好ましい。その含有量が 0. 0 1 モル% 未満の場合は、ビスマスの酸化物による赤外発光の強度が弱くなりすぎてしまう。

【0 0 5 2】

一方 1 5 モル% を越える場合は、ガラスは濃褐色を呈し、赤外発光が発現しなくなると同時に光増幅を行うこともできなくなる。つまり、ビスマスの酸化物を三酸化ビスマス (Bi_2O_3) に換算した含有量で示して、0. 0 1 ~ 1 5 モル% である必要があり、さらには 0. 0 1 ~ 5 モル% であることがより好ましい。

【0 0 5 3】

なお、ビスマスの酸化物はガラス融液中で比較的還元されやすい化合物として知られており、しかもビスマスの酸化物が還元されるとその組成物は褐色を呈したり、失透したりすることにより赤外発光特性と光増幅特性を失うため、本ガラス組成物の原料の一部には、金属硫酸塩や金属硝酸塩など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。なお、金属硫酸塩や金属硝酸塩などとして用いるべき原料の量は、ビスマス酸化物のモル比の 1 / 2 0 以上、もしくはガラス成分の 0. 5 モル% 以上のどちらか多い方であることが好ましい。

【0 0 5 4】

GeO_2 は、ガラスの網目構造を構成する成分として必須な成分である。ただし、本発明の組成物はガラス状態であることが必要であり、その含有量が好適な範囲を外れるとガラス製造時に失透が発生し、均質なガラス組成物を得ることができなくなる。したがって、 GeO_2 の含有率は 4 0 ~ 9 8 モル% であることが必要であり、4 0 ~ 9 0 モル% であることが好ましく、さらに 4 5 ~ 8 5 モル% の範囲がより好適である。

【0 0 5 5】

Al_2O_3 は、ビスマスの酸化物がガラス組成物中において赤外発光を呈するために必須の成分である。その含有量が 5 モル% 未満の場合は、この効果が現れない。一方、 Al_2O_3 の含有率が高くなるにしたがい、ガラス組成物の赤外発光強度は強くなるが、含有量が 3 0 モル% を超えるとバッチをいくら加熱しても溶解し切れなくなるなど、溶解性が悪化する。また、バッチが完全に溶解した場合でも、冷却固化の際に極めて失透し易くなり、ガラス形成が困難となる。したがって、 Al_2O_3 の含有率は 0. 5 ~ 3 0 モル% である必要があり、5 ~ 3 0 モル% が好ましく、さらには 1 0 ~ 2 0 モル% がより好適である。

【0 0 5 6】

2 価金属酸化物 RO ($\text{RO} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$) および 1 価金属酸化物 M_2O ($\text{M}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) は任意の成分であるが、ガラスの溶解性を向上させるために含有させることが非常に好ましい成分である。 RO および M_2O のいずれもまったく含まない場合においても、本発明のガラス組成物は赤外発光や光増幅特性を示し得るが、このような組成物のガラス融液の粘性は高くなる傾向が高い。 $\text{RO} + \text{M}_2\text{O}$ を 3 モル% 添加すれば、バッチの溶解性は改善され、またより容易に均質なガラスを得ることができ、上記の RO および M_2O の好ましい効果を得ることができる。

【0 0 5 7】

一方、 $\text{RO} + \text{M}_2\text{O}$ の含有量の増加に伴い、ガラスの均質化は容易になるが、含有量が40モル%を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、同時に赤外発光が得られなくなる。またガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $\text{RO} + \text{M}_2\text{O}$ の含有量は3~40モル%である必要があり、5~35モル%がより好ましく、さらに10~30モル%の範囲がより好適である。

【0058】

さらに、 RO の原料の一部に硫酸塩(RSO_4)や硝酸塩($\text{R}(\text{NO}_3)_2$)など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。これは、これら酸化性の高い原料を用いると、バッチの溶解途中やガラス融液の熔融中に酸化性の高い化合物を発生し、ビスマスの酸化物が不必要に還元されるのを防ぐことができるという優れた効果を発揮する。なお、上記原料は、溶解途中または熔融中に一部が分解されることで清澄剤としての効果も期待される。

【0059】

RO のうち、 MgO は、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく最も重要な成分である。 MgO バッチの熔融を速め溶解性を高める成分である。 MgO の含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長400~550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、それと同時に赤外発光強度が激減し、発光しなくなる。それを越えて含有量が大きくなるとガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 MgO の含有率は、0~40モル%である必要があり、0.5~35モル%がより好ましく、0.5~30モル%がさらに好適である。

【0060】

CaO は、 MgO と同様にバッチの溶解性を高める成分であるが、任意の成分である。また、ガラスの耐失透性を高める性能においては MgO より優れる成分である。しかし、 CaO の含有量が大きくなりすぎると、ガラスは濃褐色を示すようになり、波長400~550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなり、同時に赤外発光を示さなくなる。そのため、 CaO の含有率は0~30モル%の範囲である必要があり、0~20モル%が好ましく、0~18モル%の範囲がより好ましく、さらには0~10モル%がもっとも好適である。

【0061】

SrO は、 MgO や CaO と同様にバッチの溶解性を高める任意の成分である。 SrO は少量(例えば0.1モル%)でも含有されれば、ガラスの耐失透性を大幅に改善することができる。しかし、 SrO はビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示す SrO の含有量の範囲は狭い。そのため、 SrO の含有率が決定され、0~15モル%である必要があり、0~5モル%であることが好ましい。

【0062】

BaO は、 MgO や CaO 、 SrO と同様にバッチの溶解性を高める任意の成分である。また、 BaO は他の2価金属酸化物よりも屈折率を高める効果が高い。ガラスは屈折率が高い方が、表面の光沢が強く、本発明の赤色ないし赤褐色の効果を高めることができる。したがって、本発明のガラス組成物には BaO を含有させることが好ましい。しかし、 BaO はビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示す BaO の含有量の範囲は狭い。そのため、 BaO の含有率が決定され、0~15モル%である必要があり、0~5モル%であることが好ましい。

【0063】

ZnO もまたバッチの溶解性を高める任意の成分である。 ZnO は CaO 、 SrO 、 BaO と比べて、ビスマス含有ガラスを赤色ないし赤褐色に呈色させる効果が高い好ましい成分である。また、 ZnO は MgO と比べて、ガラスの屈折率を高めることはたらきが強い。 ZnO の含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、ま

ずガラス組成物が濃褐色を示し、波長450～550 nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、さらに含有量が大きくなると、ガラスは分相して乳濁し、透明なガラスが得られなくなる。したがって、ZnOの含有率は、0～25モル%である必要があり、0～15モル%がより好ましく、0～10モル%の範囲がさらに好適である。

【0064】

Li₂Oは、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく重要な任意の成分である。Li₂Oは、とくに溶解温度を下げて溶解性を高める成分でもあるとともに、ガラスの屈折率を高めることができる成分でもある。また、適量の添加は光吸収強度を増進し、赤外発光強度を高める効果がある。上記の目的には、Li₂Oの含有量が多いほどよいが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長400～550 nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、同時に赤外発光強度が激減する。それを越えて含有量が大きくなるとガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、Li₂Oの含有率は、0～30モル%である必要があり、0～15モル%がより好ましい。

【0065】

Na₂Oは、熔融温度を下げるとともに、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、Na₂Oはビスマス含有ガラスを濃褐色に呈色させ赤外発光を弱めるはたらきが強いいため、多量の含有は好ましくない。したがって、Na₂Oの好ましい含有率の範囲は0～15モル%であり、より好ましくは0～5モル%である。

【0066】

K₂Oは、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、K₂Oは比較的少量の添加で、ビスマス含有ガラスの赤外発光を弱め、組成物を濃褐色に呈色させるはたらきが強いいため、多量の含有は好ましくない。したがって、K₂Oの好ましい含有率の範囲は0～5モル%であり、より好ましくは0～2モル%である。

【0067】

TiO₂は、ガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。前述したBaOは、ビスマス含有ガラスの赤外発光強度を低下させるはたらきが強いが、TiO₂は逆に赤外発光強度を高める効果があるため、BaOよりも好ましい成分である。しかし、TiO₂は、乳白色のガラスに比較的少量に含まれることから判るように、ガラスを乳濁させる作用がある。そのため、その含有率は10モル%以下である必要がある。したがって、TiO₂の含有率は、0～10モル%である必要があり、0～5モル%の範囲がより好ましい。

【0068】

ZrO₂は、TiO₂と同様にガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。しかし、ZrO₂は、結晶化ガラスの核生成剤として用いられることが示すように、ガラスの結晶化を促し、またガラス組成物の密度を高める作用を備える。したがって、不必要な結晶化（失透）と密度の上昇とを避けるため、ZrO₂の含有率は5モル%以下である必要がある。したがって、ZrO₂の含有率は0～5モル%である必要があり、0～3モル%が好ましい。

【0069】

SiO₂は、P₂O₅と同様にガラスの網目構造を構成しうる成分であるが、任意の成分である。SiO₂はガラス製造時の失透を抑制する成分であるが、多量の添加はガラス融液の粘性を不必要に高くし均質なガラス組成物を得ることが困難になる。したがって、SiO₂の含有率は0～20モル%であることが必要である。

【0070】

これらの成分以外に、屈折率の制御、温度粘性特性の制御、失透性の向上などを目的として、Y₂O₃、La₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、GeO₂、Ga₂O₃、In₂O₃などの成分が合計で5モル%を上限として含有されていてもよい。

【0071】

さらに、上述の成分以外に、熔解時の清澄、ビスマスの酸化物の還元防止などを目的として、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SO_3 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、Cl または F などの成分が合計で1モル%を上限として含有されていてもよい。

【0072】

なお、産業上利用し得るガラス原料に微量不純物として含まれる他の成分が混入する場合もある。これら不純物の合計含有率が1モル%未満の場合は、ガラス組成物の物性に及ぼす影響は小さく、実質上問題とならない。

【0073】

以上より、本発明の発光体または光増幅媒体は、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯で有効に利用でき、しかもNd-YAGレーザの発振波長である1064nmでも有効に利用できる。したがって、本発明により、これまで適切な光増幅材料が報告されていないため、光通信で利用することのできなかった、1100～1300nmの範囲の波長で動作する新たな光増幅媒体を提供することができる。

また図3に示すように、900nmから1600nmにわたる蛍光スペクトルの広がりから、極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

【0074】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
組成(mol%)							
GeO ₂	79.4	59.7	49.6	84.9	56.9	65.8	53.2
Al ₂ O ₃	9.9	10.0	19.8	6.0	6.0	9.7	20.9
Li ₂ O	9.9	0	0	4	0	14.6	0
Na ₂ O	0	5.0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	8.0	0	0
MgO	0.5	10.0	0.5	1	19.0	1.0	1.9
CaO	0	10.0	29.8	0	0	3.9	0
SrO	0	0	0	3	0	0	4.3
BaO	0	0	0	0	3.0	0	3.4
TiO ₂	0	0	0	0	0	2.0	2.7
ZrO ₂	0	0	0	1	2.0	0	0
ZnO	0	5.0	0	0	0	0	9.6
SiO ₂	0	0	0	0	5.0	0	3
Bi ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	3.0	1.0
RO+M ₂ O	10.4	29.9	30.3	8.0	30.0	19.4	18.2
光吸収ピークの有無							
400～550nmの範囲	あり	あり	あり(弱)	あり(弱)	あり(弱)	あり	あり
650～750nmの範囲	あり	あり(弱)	あり(弱)	あり(弱)	あり(弱)	あり(弱)	あり
3mm厚試料の透過率(注1) 1000～1600nmの最小値(%)	88	88	87	88	85	80	82
蛍光スペクトル 500nm励起時							
発光ピーク波長 / nm	1126	1201	1200	1130	1140	1120	1135
発光半値幅 / nm	244	242	238	241	240	235	236
700nm励起時							
発光ピーク波長 / nm	1085	1099	1090	1095	1085	1095	1090
発光半値幅 / nm	167	216	180	175	190	195	170
833nm励起時							
発光ピーク波長 / nm	1254	1308	1280	1260	1270	1290	1280
発光半値幅 / nm	439	263	270	280	300	350	320
蛍光寿命							
500nm励起時 / μs	316	302	290	280	285	305	310
700nm励起時 / μs	417	311	320	310	315	320	310
833nm励起時 / μs	232	296	220	230	225	240	235
光増幅の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
屈折率	1.622	1.656	1.658	—	—	—	—
アッペ数	45	—	—	—	—	—	—
線膨張係数 / 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	72	65	—	—	—	—	—
ガラス転移点 / °C	542	632	—	—	—	—	—
屈伏点 / °C	602	676	—	—	—	—	—

注1 透過率について

試料表面のフレネル反射損を含む生の測定値を記載

【0075】

【表 2】

実施例	1	2	3	4
組成 (mol%)				
GeO ₂	0	49.9	51.3	0
Al ₂ O ₃	2.2	49.8	5.9	2.3
Li ₂ O	0	0	0	0
Na ₂ O	0	0	16.3	13.0
K ₂ O	0	0	0	0
MgO	0	0	9.2	6.0
CaO	0	0	9.6	8.0
SrO	0	0	0	0
BaO	0	0	6.7	0
TiO ₂	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	0
SiO ₂	97.5	0	0	70.2
Bi ₂ O ₃	0.3	0.3	1.0	0.5
RO+M ₂ O	0	0	41.8	27.0
ガラス	ガラス化	溶融不能	失透	ガラス化
色調	赤色透明 泡多数	白色 不透明	黒褐色 不透明	無色透明
光吸収ピークの有無				
400～550nmの範囲	あり	-	-	なし
650～750nmの範囲	あり	-	-	なし
3mm厚試料の透過率				
1000～1600nmの最小値(%)	30	-	-	90

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】 光増幅特性評価用光学系を示す概略図である。

【図 2】 本発明の実施例における光透過スペクトルを示す図である。

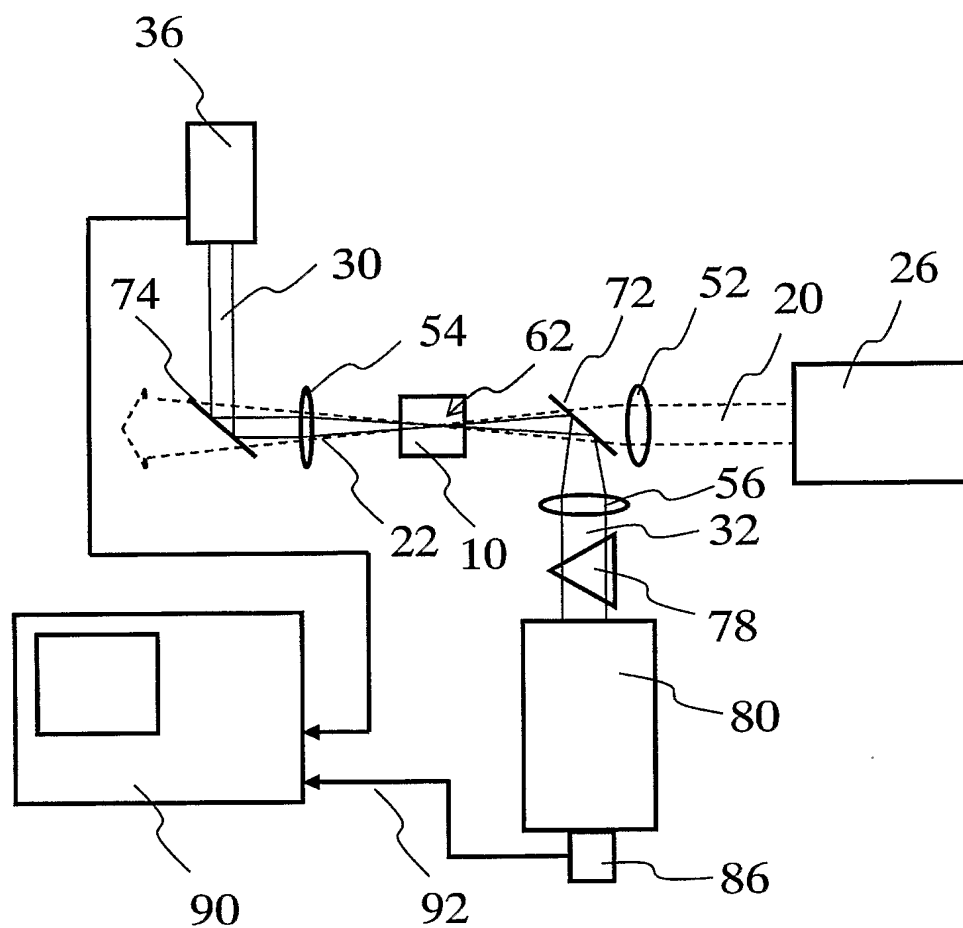
【図 3】 本発明の実施例における蛍光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

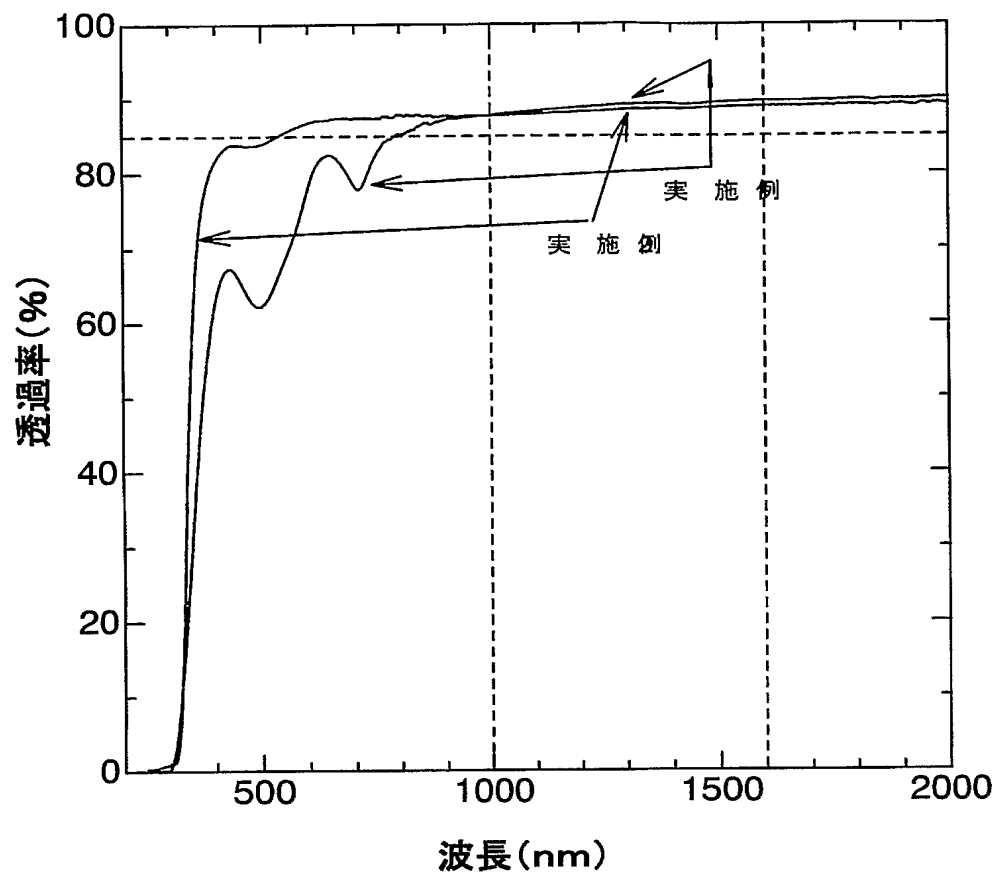
【0077】

- 10 試料ガラス
- 20 励起光
- 26 励起光源
- 30 信号光
- 36 信号光源
- 52、54、56 凸レンズ
- 72、74 波長選択反射鏡
- 78 分散プリズム
- 86 光検出器
- 90 オシロスコープ

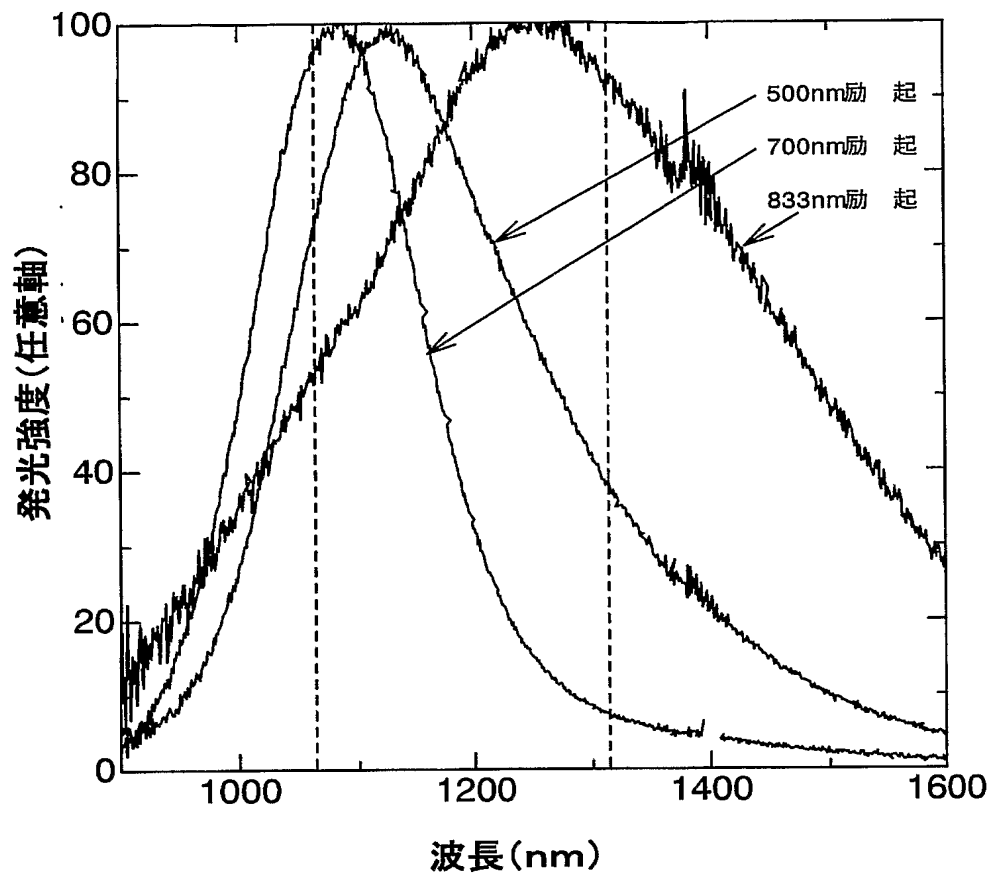
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示す希土類を含まず、かつ安定なガラス材料を得る。

【解決手段】 本発明の発光ガラス体または光増幅媒体は、ビスマスの酸化物、リン酸、酸化アルミニウムおよび2価金属酸化物あるいは1価金属酸化物を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。励起光の波長は、400 nmから1100 nmの範囲で、蛍光の強度が最大になる波長は1000 nmから1600 nmの範囲にある。光増幅媒体としては、波長範囲1000～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 9
受付番号	5 0 4 0 0 3 4 6 9 6 6
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 3 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月 3日

特願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 7 月 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号
氏 名 日本板硝子株式会社